



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 41 672 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/48
A 61 K 7/40
A 61 K 7/42
A 61 K 7/32
A 61 K 9/107

②① Aktenzeichen: 196 41 672.8
②② Anmeldetag: 10. 10. 96
④③ Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 41 672 A 1

⑦① Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Schreiber, Jörg, Dr., 22087 Hamburg, DE; Meier,
Wolfgang, Dr., Basel, CH; Diec, Khiet Hien, 22523
Hamburg, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	195 09 079 A1
DE	44 11 557 A1
CH	6 53 256 A5
FR	26 93 733 A1
US	54 74 776
US	54 45 814
WO	95 31 969 A1
WO	92 02 207 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Kosmetische oder dermatologische Zubereitungen auf der Basis von ethylenoxidfreien und propylenoxidfreien Emulgatoren zur Herstellung von Mikroemulsionsgelen

⑤⑦ Mikroemulsionsgele,
(a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser,
welche umfassen
- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüch-
tigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Was-
serphase
- enthaltend:
einen oder mehrere ethylenoxidfreie und propylenoxid-
freie O/W-Emulgatoren und/oder
- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere
W/O-Emulgatoren
- einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
- erhältlich auf die Weise, daß man ein Gemisch aus den
Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase,
einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emul-
gatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere
W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-,
Zusatz- und/oder Wirkstoffe in ein definiertes Mischungs-
verhältnis zueinander setzt, so daß die Öl/Wasser-Grenz-
flächenspannung gegen Null mN/m^{-1} geht und
(b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Öl-
phase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen mit-
einander verbunden sind, deren Moleküle sich durch min-
destens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher
eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand
der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrük-
ken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich,
welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydropho-
be Wechselwirkung zu treten vermag.

DE 196 41 672 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikroemulsionsgele vom Typ Öl in Wasser, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung für kosmetische Zwecke.

- 5 Als besondere Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung erfindungsgemäßer Mikroemulsionsgele für medizinische Zwecke, insbesondere als Arzneistoffträger für lipophile Wirkstoffe und ihren pharmazeutischen Einsatz als topische Dermatika, aber auch zur parenteralen Verabreichung pharmazeutischer Wirkstoffe und zur parenteralen Ernährung.

- Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen 10 Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.

Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

- 15 Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

- Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen 20 (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

Übliche, und sich gerade in neuerer Zeit immer weiter verbreitende kosmetische und dermatologische Zubereitungsformen sind Gele.

- Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem – meist festen – kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen 25 Molekülgruppierungen (z. B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z. B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliemittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliemittel aus, d. h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliemittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohin- 30 gegen ein vorwiegend unpolares Geliemittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

- Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Geliemittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100% aus Wasser bestehen (neben 35 beispielsweise ca. 0,2–1,0% eines Geliemittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. "gelatum" = "Gefrorenes"] über den alchimistischen Ausdruck "gelatina" (16. Jhdt.) für nhdt. "Gelatine"] durchaus gerecht werden.

- In der kosmetischen und pharmazeutischen Galenik sind ferner auch Lipogele und Oleogele (aus Wachsen, Fetten und fetten Ölen) sowie Carbogele (aus Paraffin oder Petrolatum) geläufig. In der Praxis unterscheidet man Oleogele, welche 40 praktisch wasserfrei vorliegen, Hydrogele, welche praktisch fettfrei sind und Öl/Wasser-Gele, welche letztlich auf O/W- oder W/O-Emulsionen basieren, in welchen zusätzlich aber auch Merkmale einer Gelstruktur verwirklicht sind. Meistens sind Gele durchsichtig. In der kosmetischen bzw. pharmazeutischen Galenik zeichnen sich Gele in aller Regel durch halb feste, oft fließfähige Konsistenz aus.

- In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der 45 gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca. 1 µm bis ca. 50 µm. Solche "Makroemulsionen" sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchigweißgefärbt und opak. Feinere "Makroemulsionen", deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10⁻¹ µm bis ca. 1 µm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und undurchsichtig.

- Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca. 10⁻² µm, ist vorbehalten, klar und 50 transparent zu erscheinen.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10⁻² µm bis etwa 10⁻¹ µm. Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

- Ferner sind sogenannte Tensidgele gebräuchliche Zubereitungen des Standes der Technik. Darunter versteht man Systeme, die neben Wasser eine hohe Konzentration an Emulgatoren aufweisen, typischerweise mehr als ca. 25 Gew.-%, 55 bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Solubilisiert man in diese Tensidgele, fachsprachlich auch "surfactant gels" genannt, Ölkomponenten, werden Mikroemulsionsgele erhalten, welche auch als "ringing gels" bezeichnet werden. Durch Zusatz von nichtionischen Emulgatoren, beispielsweise Alkylpolyglycosiden, lassen sich kosmetisch elegantere Mikroemulsionsgele erhalten. Auch hier ist der hohe Gehalt an Emulgatoren von Nachteil.

- 60 Vorteil von Mikroemulsionsgelen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe feindispers vorliegen können. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sein können. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte durch hohe kosmetische Eleganz aus.

- Es ist an sich bekannt, die Tröpfchen einer niedrigviskosen, insbesondere dünnflüssigen Mikroemulsion mit vernetzenden Substanzen miteinander zu verknüpfen, um auf diese Weise das dreidimensionale Netzwerk eines Geles zu erhal- 65 ten.

In Nachr. Chem. Techn. Lab. 43 (1995) Nr. 1, S. 9 ff. werden zur Vernetzung von Mikroemulsionströpfchen kettenförmige, hydrophile Moleküle beschrieben, welche an den beiden Kettenenden je einen hydrophoben Rest aufweisen. Jene hydrophoben Reste tauchen in Mikroemulsionströpfchen ein, wobei die hydrophilen Kettenbereiche in der kontinuierli-

chen Wasserphase vorliegen. Im strengen Sinne ist es wohl nicht nötig, daß die hydrophoben Reste "eintauchen". Es kann im Einzelfalle auch durchaus genügen, wenn durch hydrophobe Wechselwirkung die hydrophoben Reste mit der Oberfläche der Mikroemulsionströpfchen in Kontakt treten und mehr oder weniger stark an dieser haften bleiben.

Als Vernetzer werden a.a.O. Polyoxyethylenglycole mit Oleylgruppen als hydrophobe Endgruppen angegeben.

Nachteilig an Mikroemulsionen, und somit auch an den Mikroemulsionsgelen des Standes der Technik ist, daß stets ein hoher Gehalt an einem oder mehreren Emulgatoren eingesetzt werden muß, da die geringe Tröpfchengröße eine hohe Grenzfläche zwischen den Phasen bedingt, welche in der Regel durch Emulgatoren stabilisiert werden muß.

An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren zwar unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

So betrifft die vorliegende Erfindung als besondere Ausführungsformen kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird im allgemeinen der engere Bereich um 308 nm angesehen.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoäsäuren, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Um diesen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden.

UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren sind die meisten anorganischen Pigmente, die bekannterweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Mikroemulsionsgele eignen sich auch für andere kosmetische dermatologische Anwendungen, beispielsweise Desodorantien, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführungsform Mikroemulsionsgele als Grundlage für kosmetische Desodorantien betrifft.

Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) – die Bildung des Schweißes reduziert werden.

Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

Desodorantien sollen folgende Bedingungen erfüllen:

- 1) Sie sollen eine zuverlässige Desodorierung bewirken.
- 2) Die natürlichen biologischen Vorgänge der Haut dürfen nicht durch die Desodorantien beeinträchtigt werden.
- 3) Die Desodorantien müssen bei Überdosierung oder sonstiger nicht bestimmungsgemäßer Anwendung unschädlich sein.
- 4) Sie sollen sich nach wiederholter Anwendung nicht auf der Haut anreichern.
- 5) Sie sollen sich gut in übliche kosmetische Formulierungen einarbeiten lassen.

Bekannt und gebräuchlich sind sowohl flüssige Desodorantien, beispielsweise Aerosolsprays, Roll-ons und dergleichen als auch feste Zubereitungen, beispielsweise Deo-Stifte ("Sticks"), Puder, Pudersprays, Intimreinigungsmittel usw.

Auch die Verwendung von Mikroemulsionen als Grundlage für desodorierende oder antitranspirant wirkende Zubereitungen sind bekannt. Deren relativ hoher Gehalt an Emulgatoren, mit den geschilderten Nachteilen, war bisher ein Übelstand, dem es abzuwehren galt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Zubereitungen zu entwickeln, welche als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien geeignet sind, und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Desodorantien zu entwickeln,

die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte auf der Basis von Mikroemulsionsgelen mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

In einer besonderen Ausführungsform betrifft die Erfindung daher Reinigungsemulsionen, insbesondere Gesichtsrreinigungsemulsionen, bevorzugt Make-up-Entferner, beispielsweise Augenmake-up-Entferner.

Solche Zubereitungen sind an sich bekannt. Üblicherweise handelt es sich dabei um Abmischungen kosmetischer Öle oder wäßrige Zubereitungen oberflächenaktiver Substanzen, deren Funktion darin besteht, die Verunreinigung oder den Makeup-Körper zu solubilisieren und von der Haut zu entfernen.

Wasserfestes Augen-Make-up, beispielsweise Mascara, ist mit Make-up-Entfernern auf wäßriger Basis nur mit speziellen Tensiden zufriedenstellend zu entfernen. Diese Tenside besitzen aber oft eine nur begrenzte physiologische Verträglichkeit. Bei einem Kontakt solcher Stoffe mit der Schleimhaut, insbesondere der Augenschleimhaut, führen diese Stoffe zu Reizungen, die sich beispielsweise in einer Rötung der Augen äußern. Reaktionen dieser Art sind typisch für tensidhaltige Produkte.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war mithin, solchen Problemen Abhilfe zu schaffen.

Die vorliegende Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform haarkosmetische Zubereitungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Zubereitungen zur Pflege des Haars und der Kopfhaut. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Zubereitungen, die dazu dienen, das einzelne Haar zu kräftigen und/oder der Haartracht insgesamt Halt und Fülle zu verleihen.

Das menschliche Haar kann, grob verallgemeinert, unterteilt werden in den lebenden Teil, die Haarwurzel, und den toten Teil, den Haarschaft. Der Haarschaft seinerseits besteht aus der Medulla, welche allerdings entwicklungsgeschichtlich bedingt für den neuzeitlichen Menschen unbedeutend geworden und zurückgebildet ist und bei dünnem Haar oft gänzlich fehlt, ferner dem die Medulla umschließenden Cortex und der die Gesamtheit aus Medulla und Cortex umhüllenden Cuticula.

Insbesondere die Cuticula, aber auch der keratinöse Bereich zwischen Cuticula und Cortex als Außenhülle des Haars sind besonderer Beanspruchung durch Umwelteinflüsse, durch Kämmen und Bürsten, aber auch durch Haarbehandlung, insbesondere Haarfärbung und Haarverformung, z. B. Dauerwellverfahren, ausgesetzt.

Bei besonders aggressiver Beanspruchung, beispielsweise der Bleichung mit Oxidantien wie Wasserstoffperoxid, bei welcher die im Cortex verteilten Pigmente oxidativ zerstört werden, kann auch das Innere des Haars in Mitleidenschaft gezogen werden. Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkursoren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylendiamin) mit dem Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melanin granula vorlagen, nachweisbar. Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht nur mit den Farbstoffstufen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haars bewirken kann.

Auch die Haarwäsche mit aggressiven Tensiden kann das Haar beanspruchen, zumindest dessen Erscheinungsbild oder das Erscheinungsbild der Haartracht insgesamt herabsetzen. Beispielsweise können bestimmte wasserlösliche Haarbestandteile (z. B. Harnstoff, Harnsäure, Xanthin, Keratin, Glycogen, Citronensäure, Milchsäure) durch die Haarwäsche herausgelaut werden.

~~Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.~~

Durch quaternäre Ammoniumverbindungen beispielsweise läßt sich die Kämmbarkeit der Haare entscheidend verbessern. Solche Verbindungen ziehen auf das Haar auf und sind oft noch nach mehreren Haarwäschen auf dem Haar nachweisbar.

Der Stand der Technik ließ es aber an Wirkstoffen und Zubereitungen mangeln, welche dem geschädigten Haar in befriedigender Weise Pflege zukommen ließen. Auch erwiesen sich Zubereitungen, die der Haartracht Fülle geben sollten, oft als unzureichend, zumindest waren sie ungeeignet, als Haarpflegezubereitungen eingesetzt zu werden. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel viskose Bestandteile, welche Gefahr laufen, ein Gefühl der Klebrigkeit zu erwecken, welches oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß.

Aufgabe war daher, auch diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

Eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, gelartige Zubereitungen auf Basis feindisperser Systeme vom Typ Öl-in-Wasser mit einem möglichst niedrigen Emulgatorgehalt zur Verfügung zu stellen, welche nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen und welche für verschiedenste kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen, beispielsweise die vorab beschriebenen Verwendungen finden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, das begrenzte Angebot an gelartigen Zubereitungen auf Basis feindisperser Systeme vom Typ Öl-in-Wasser des Standes der Technik zu bereichern.

In der Offenlegungsschrift WO 96/28132 werden zur Herstellung von Mikroemulsionsgelen ethylenoxidhaltige O/W Emulgatoren eingesetzt, die mit geeigneten W/O-Emulgatoren und einer Ölphase gemischt werden.

Die Herstellung der Gele erfolgt mit Vernetztersubstanzen in der Weise, daß die Mischung zu einer bestimmten Temperatur eine Phaseninversion durchläuft und auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Es wird dort angegeben, daß die Vernetzung der Öltröpfchen bzw. die Herstellung der Mikroemulsionsgele auch ohne Phaseninversion möglich ist.

Auf solche Weise hergestellte Mikroemulsionen des Standes der Technik haben allerdings den Nachteil, daß sie auf ethylenoxidhaltigen Emulgatoren beruhen.

Aus ökologischen Gesichtspunkten und der bekannten Tatsache, daß EO-haltige Emulgatoren aufgrund von Verunreinigungen beim Herstellprozeß hautunverträglich sein können, sollten diese Nachteile des Standes der Technik beseitigt werden.

Es ist an sich bekannt, niedrigviskose Mikroemulsionen ohne diese ethylenoxidhaltigen Emulgatoren herzustellen. In DE 44 17 476 A1 werden Mikroemulsionen mit Alkylpolyglycosiden (Plantaren 1200) beschrieben, die als Coemulgatoren Fettsäure-Polyol-partialester enthalten. Ferner werden dort Alkylpolyglycosid/ethylenoxidhaltige Emulgator-Mischungen beschrieben, die es gestatten Kohlenwasserstoffe zu solubilisieren. Die Transparenz der Mikroemulsionen ist bekanntlich dann am größten, wenn es gelingt, die Tröpfchengröße unter 100 nm zu halten (siehe Tabelle III, Beispiel 16).

Nachteilig ist hier, daß für die Herstellung von APG-haltigen Mikroemulsionen ausschließlich Kohlenwasserstoffe geeignet sind. 15

Eine Erklärung für diese Tatsache findet sich in einer Publikation in Colloid & Polymer Science 273: 1995, S. 565ff. Polarere Öle als Kohlenwasserstoffe führen dazu, daß die Alkylpolyglycoside von der Öl/Wasser Grenzfläche abwandern. Da nur die an der Grenzfläche vorhandenen Emulgatoren eine Reduktion der Öl-Wasser-Grenzflächenspannung auf Werte um 0 mN/m^{-1} bewirken können, werden daher Kohlenwasserstoffe als Ölkomponenten bevorzugt zur Herstellung APG-haltiger Mikroemulsionen eingesetzt. 20

Zusammenfassend war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ethylenoxidfreie und propylenoxidfreie Emulgatoren in niedriger Konzentration zur Herstellung von transparenten/transluciden Mikroemulsionen bzw. -gelen mit einer breiteren Variationsmöglichkeit kosmetischer Ölkomponenten zugänglich zu machen. Ferner war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung Emulgatoren bzw. Polymere einzusetzen, die neben ihrer Eigenschaft, die Grenzflächenspannung zu reduzieren bzw. eine Verdickung der Mikroemulsion zu einem Gel zu bewirken, zusätzlich eine physiologische Wirkung zu erzielen. 25

Erstaunlicherweise werden alle der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst durch Mikroemulsionsgele,

- (a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen 30
- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
 - enthaltend: einen oder mehrere ethylenoxidfreie und propylenoxidfreie O/W-Emulgatoren und/oder
 - gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
 - einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend, 35
 - erhältlich auf die Weise, daß man ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe in ein definiertes Mischungsverhältnis zueinander setzt, so daß die Öl/Wasser-Grenzflächenspannung gegen Null mN/m^{-1} geht und
- (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag. 40 45

Es ist dabei gleichermaßen vorteilhaft, wenn die Vernetzersubstanz, im Rahmen der vorliegenden Beschreibung auch als Verdicker bezeichnet, ein eigenständiges Gelnetzwerk bildet, in welchem die Mikroemulsionströpfchen dann durch hydrophobe Wechselwirkung festgehalten werden (dann liegen sogenannte assoziative Verdicker vor), oder ob der Zusammenhalt des Netz durch die Vernetzung mit den Mikroemulsionströpfchen in den Knotenpunkten des Netzes bewirkt wird. 50

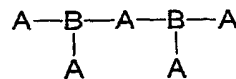
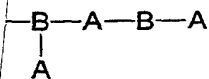
Die erfindungsgemäß verwendeten Vernetzersubstanzen folgen in der Regel Strukturschemata wie folgt:



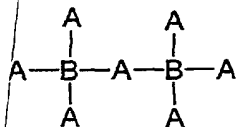
wobei B einen hydrophilen Bereich des jeweiligen Vernetzermoleküls symbolisiert und A jeweils hydrophobe Bereiche, welche auch innerhalb eines Moleküls unterschiedlicher chemischer Natur sein mögen.

Aber auch Strukturschemata wie

65

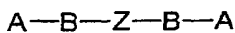


(6)

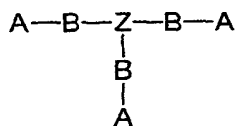


(8)

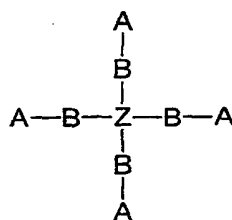
und analog gebildete, noch komplexere Strukturen fallen durchaus in den Rahmen der hiermit vorgelegten Erfindung. Ebenfalls in den Rahmen der hiermit vorgelegten Erfindung fallen Strukturschemata wie folgt:



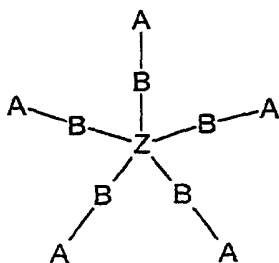
(9)



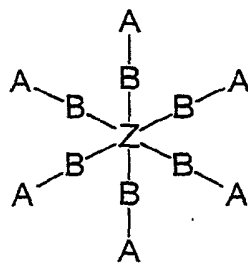
(10)



(11)



(12)



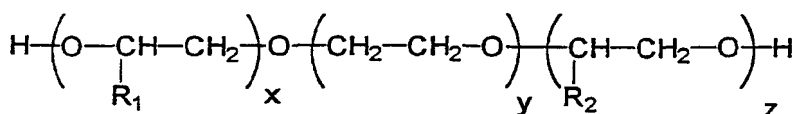
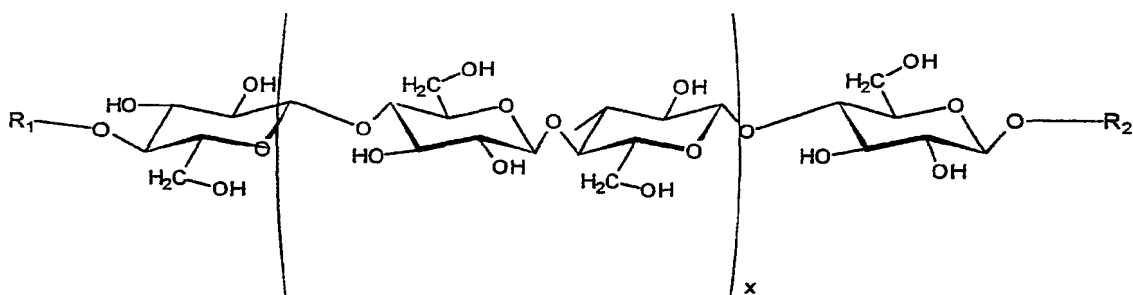
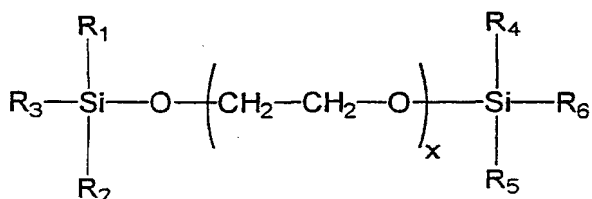
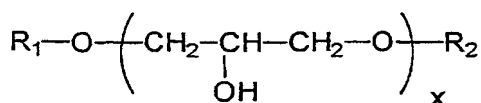
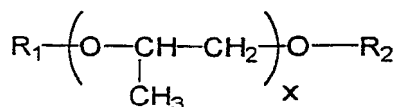
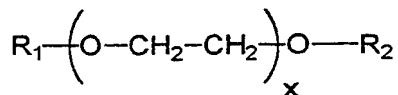
(13)

wobei Z dabei eine Zentraleinheit darstellt, welche hydrophil oder hydrophob sein kann und in der Regel aus einem oligo- oder polyfunktionellen Molekülrest besteht.

Selbstverständlich fallen auch Verdicker mit höherem Verzweigungsgrad in den Rahmen der vorliegenden Erfindung. Beispielsweise kann Z in Schema (10) aus einem Glycerylrest bestehen, dessen drei OH-Funktionen in die Bereiche B übergehen, welche ihrerseits beispielsweise Polyoxyethylenketten gleicher oder ungleicher Länge darstellen können, und deren terminale OH-Gruppe mit einer länger-kettigen Fettsäure verestert sind. Auch Teilsubstitution an Glycerin ist denkbar, wodurch Strukturen entstehen können, welche Schema (9) entsprechen.

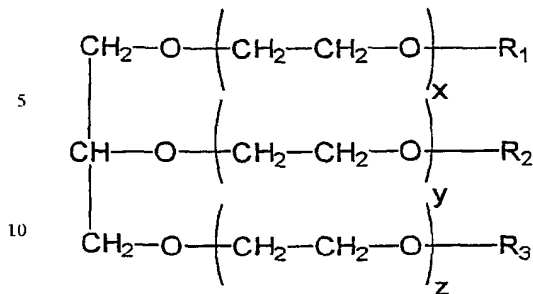
Vorteilhaft können die hydrophilen Gruppen B so gewählt werden, daß der Vernetzer insgesamt wasserlöslich oder zumindest in Wasser dispergierbar ist, wobei dann der hydrophobe Anteil der Gruppen A überkompensiert werden sollte.

Für das Strukturschema (1) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



wobei R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 und R_6 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organysilylreste. x, y und z bedeuten dabei Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlaubt, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich $20-10^7$. Im Einzelfalle, beispielsweise wenn der Verdicker aus der Gruppe der derivatisierten Polysaccharide gewählt wird, können die Zahlen x, y bzw. z auch noch wesentlich höhere Werte annehmen. Dies ist dem Fachmann an sich bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

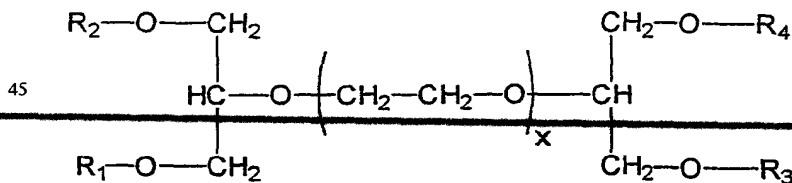
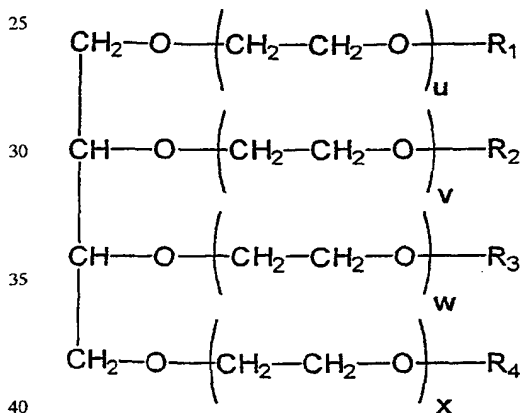
Für das Strukturschema (2) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



wobei R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organylsilylreste. x , y und z bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich $20-10^7$.

Auch Teilsubstitution ist dabei denkbar, wobei einer oder mehrere der Indices x , y , oder z den Wert Null annehmen können und einer oder mehrere der Reste R_1 , R_2 oder R_3 Wasserstoffatome darstellen können.

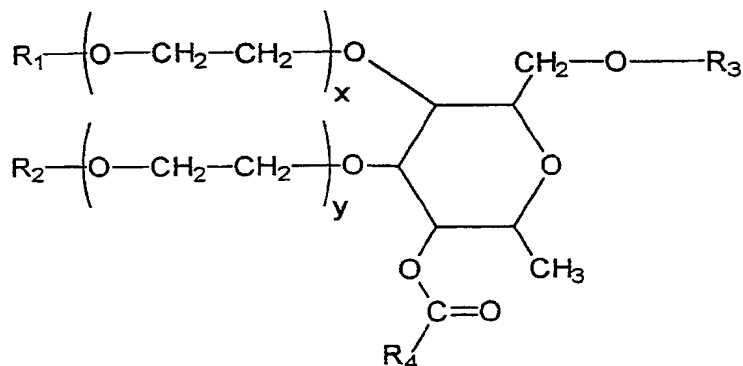
Für das Strukturschema (3) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organylsilylreste. u , v , w und x bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich $20-10^7$.

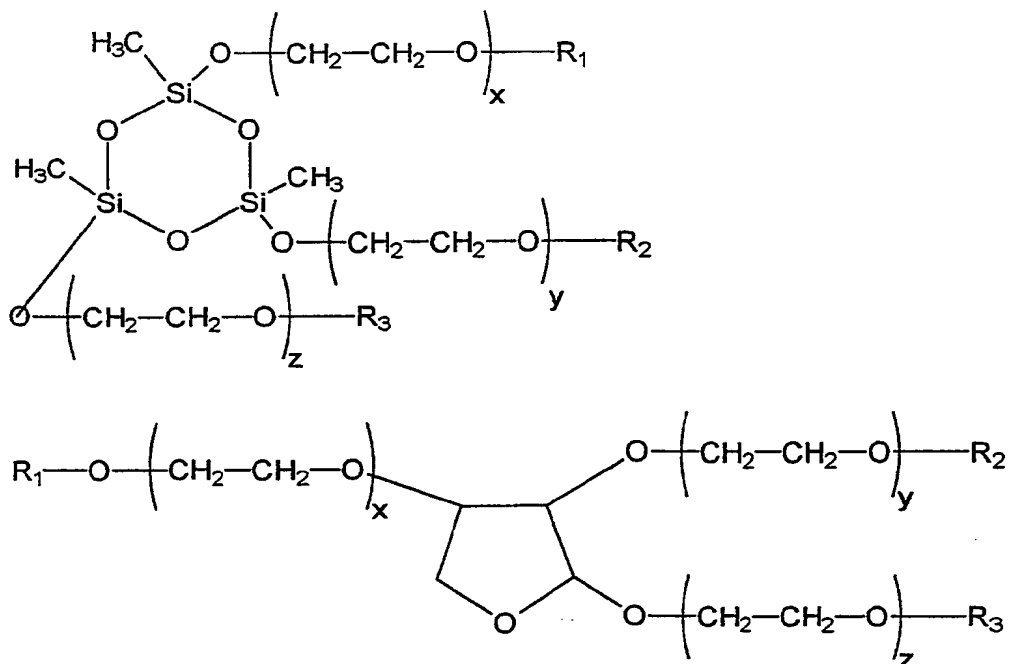
Auch hier gilt selbstverständlich, daß Teilsubstitution denkbar ist, wobei einer oder mehrere der Indices u , v , w , x den Wert Null annehmen können und einer oder mehrere der Reste R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 Wasserstoffatome darstellen können. Dabei gehen die Substanzen natürlich in andere Strukturschemata über.

Für das Strukturschema (9) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



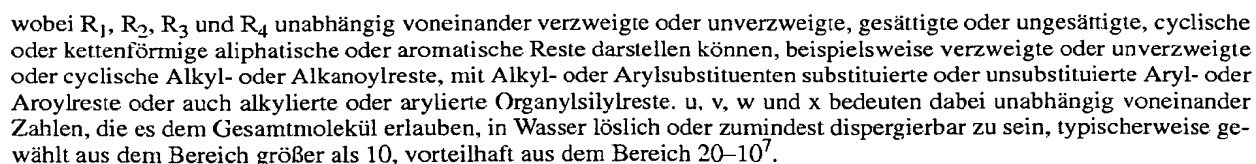
wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organysilylreste. x und y bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich $20-10^7$.

Für das Strukturschema (10) können beispielsweise folgende spezielleren Strukturschemata befolgt werden:



wobei R_1 , R_2 , und R_3 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organysilylreste. x , y und z bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich $20-10^7$.

Für das Strukturschema (11) kann beispielsweise folgendes speziellere Strukturschema befolgt werden:

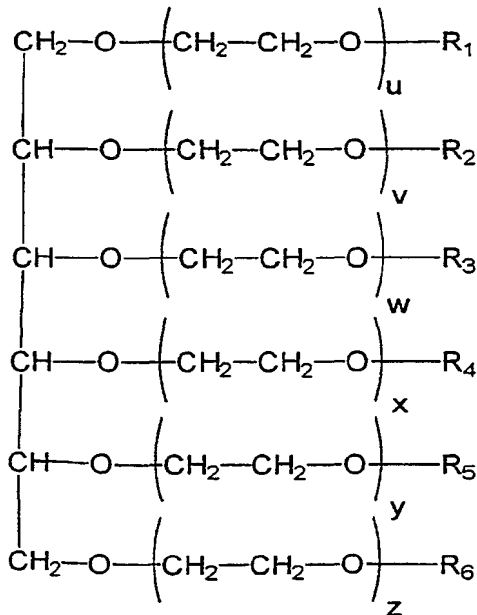


25



wobei R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organylsilylreste. u, v, w, x und y bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20–10⁷.

55



wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ und R_6 unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, cyclische oder kettenförmige aliphatische oder aromatische Reste darstellen können, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkanoylreste, mit Alkyl- oder Arylsubstituenten substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aroylreste oder auch alkylierte oder arylierte Organylsilylreste. u, v, w, x, y und z bedeuten dabei unabhängig voneinander Zahlen, die es dem Gesamtmolekül erlauben, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20–10⁷.

Es ist auch von Vorteil, Verdicker zu wählen, welche aus der Gruppe der sogenannten Dendrimere gewählt werden. Als besonders geeignete Vernetzer haben sich solche herausgestellt, gewählt aus der Gruppe

- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl größer als 100 darstellen,
- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{COO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl größer als 100 darstellen,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{COO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl größer als 100 darstellen, der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl größer als 100 darstellen, der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{COO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl größer als 100 darstellen, der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{O}-\text{X}_n-\text{Y}_m-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste darstellen, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen darstellen, deren Summe größer als 100 ist
- der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{COO}-\text{X}_n-\text{Y}_m-\text{R}'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste darstellen, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen darstellen, deren Summe größer als 100 ist.

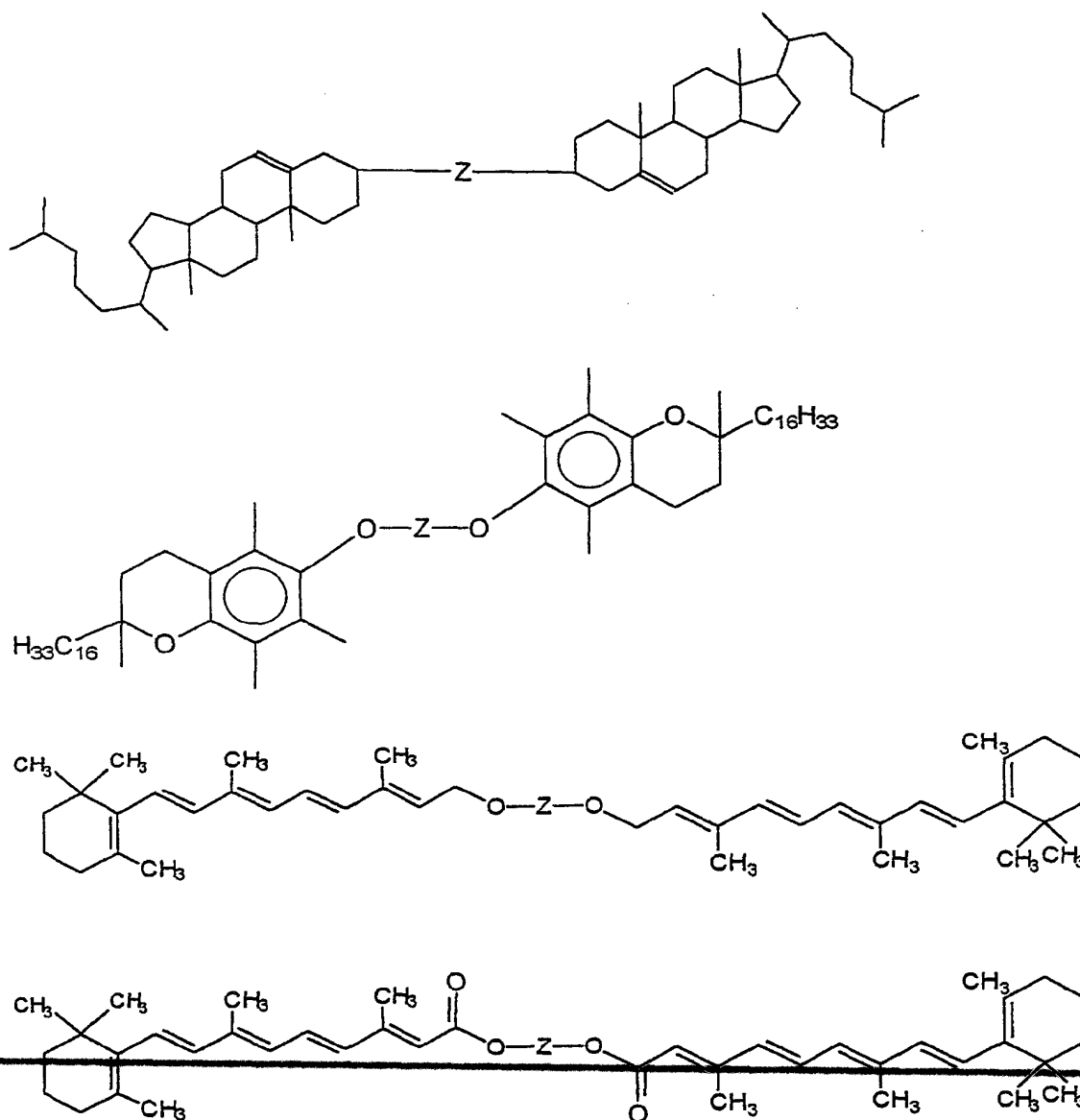
Insbesondere vorteilhaft ist das PEG-150-Distearat. Auch das PEG-300-Pentaerythrityltetraisostearat ist vorteilhaft als Verdicker zu verwenden.

Es kann aber beobachtet werden, daß bei sehr verdünnten Mikroemulsionen, die sich durch einen größeren mittleren Abstand der Öltröpfchen auszeichnen, eine Vernetzung der dispergierten Phase möglich ist, wenn man Polymere mit längeren hydrophilen Gruppen (z. B. längeren Polyethylenoxidketten) den Vorzug gibt. Es ist daher vorteilhaft auch das PEG-800 Distearat verwendet worden.

Ferner können an die Enden des Polymers oder innerhalb des Polymers Gruppen eingefügt werden, die Bestandteil des Hautfetts sind, wie etwa Cholesterin. Durch haut eigene Esterasen oder pH-Wert-Veränderungen können diese Polymere das Cholesterin und den hydrophilen Block nach der Applikation abspalten, so daß zum Beispiel eine hautpflegende oder hautbefeuchtende Wirkung resultiert. Es ist für den Fachmann naheliegend, daß auch andere Gruppen wie zum Beispiel UV-Filter (wasserlöslich, öllöslich), Antioxidantien, Antiakne-Wirkstoffe, also allgemein bekannte Wirkstoffe aus dem Bereich der Kosmetik, Dermatologie und Pharmazie an wasserlösliche Polymere kovalent gebunden sein können und als solche oder nach Abspaltung der an das wasserlösliche Polymer gebundenen Gruppe die beabsichtigte physiologische Wirkung entfalten.

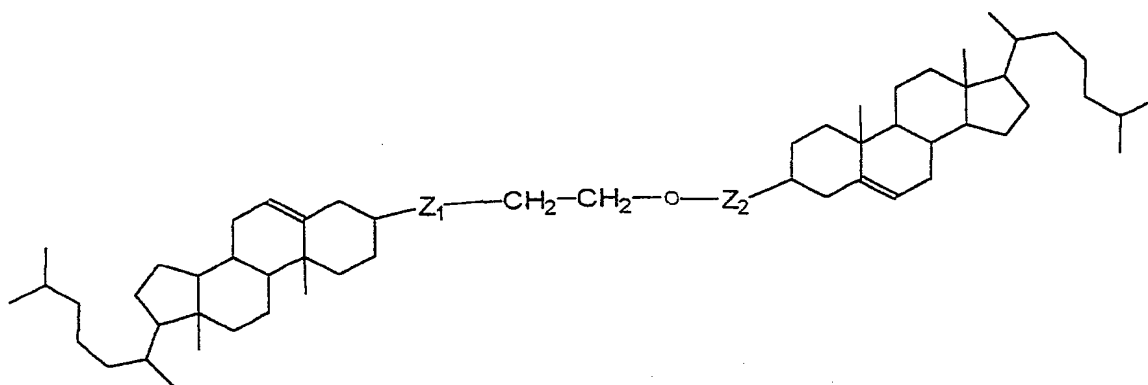
DE 196 41 672 A 1

Vorteilhafte Verknüpfersubstanzen werden beispielsweise gewählt aus der Gruppe mit folgenden Strukturmotiven:



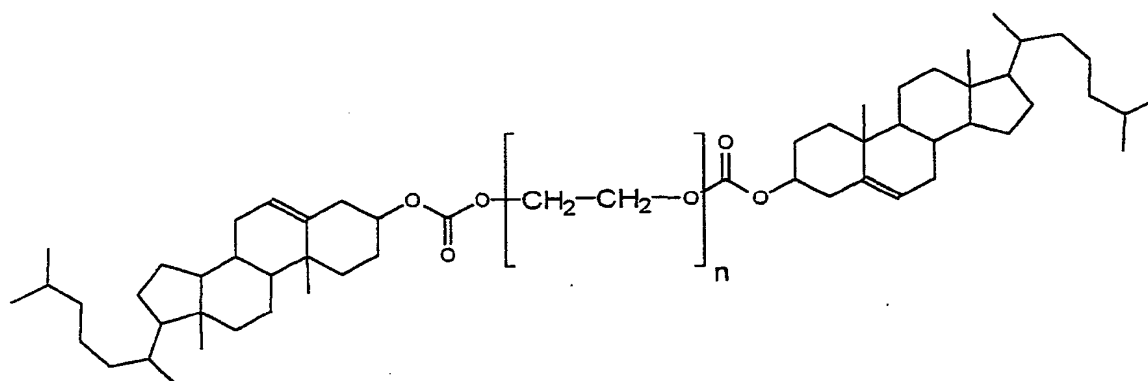
und verwandten Substanzen. Z stellt dabei einen hydrophilen Bereich ein, der besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyoxyethylengruppen mit Polyethoxylierungsgraden von bis zu 10⁷ gewählt werden kann.

Als besonders vorteilhafte Verknüpfersubstanzen haben sich Dicholesterylverbindungen des Typs



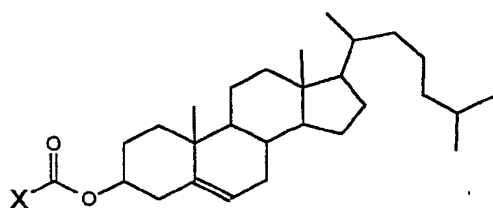
erwiesen, wobei Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander gewählt werden können aus der Gruppe Einfachbindung, Estergruppe, Kohlensäureestergruppe, Sauerstoff, Säureamidgruppe, Säureimidgruppe, Thiocarbonsäureestergruppe, Urethan- bzw. Carbamatgruppe.

Als ganz besonders vorteilhafte Verknüpfersubstanzen haben sich Dicholesterylverbindungen des Typs

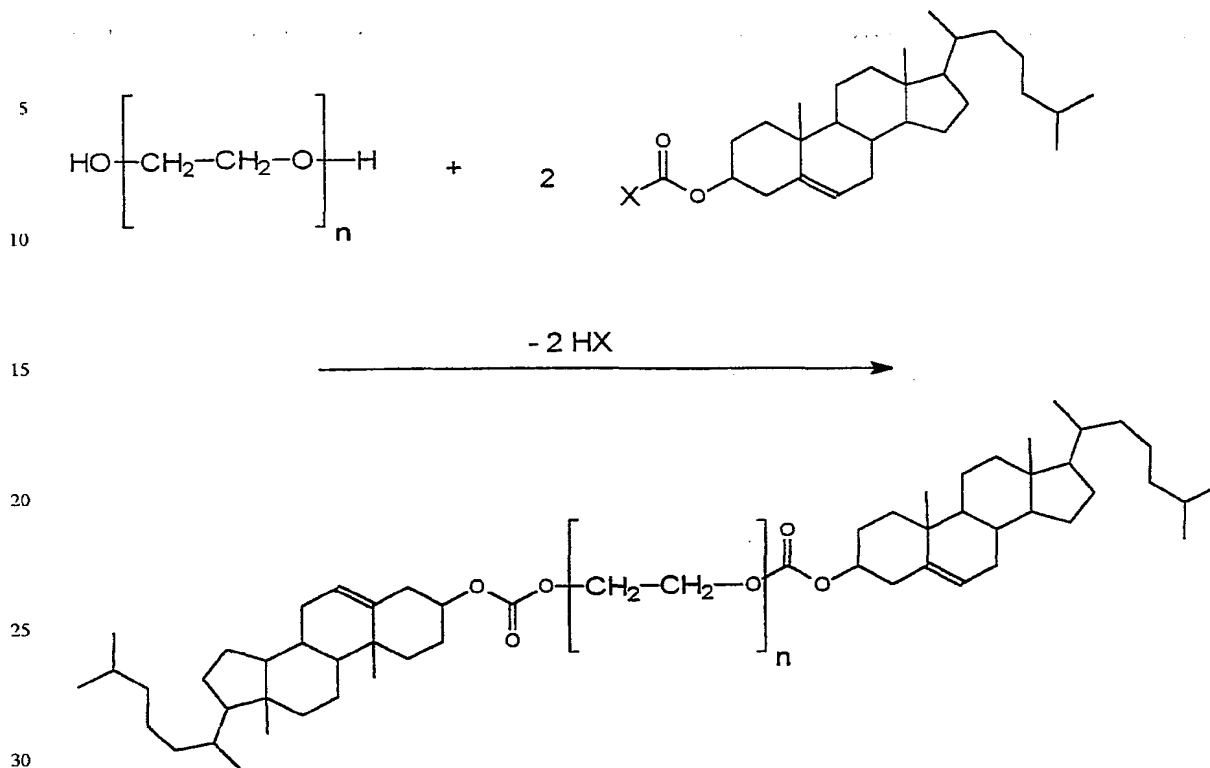


erwiesen, welche wir kollektiv PEG-n-Chol₂ nennen wollen, wobei n Zahlen bedeutet, die es dem Gesamtmolekül erlaubt, in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar zu sein, typischerweise gewählt aus dem Bereich größer als 10, vorteilhaft aus dem Bereich 20 bis 10^7 , ganz besonders vorteilhaft aus dem Bereich 120 bis 800.

PEG-n-Chol₂ ist nach den üblichen chemischen Verfahren erhältlich. Insbesondere vorteilhaft kann PEG-n-Chol₂ erhalten werden, indem Polyethylenoxid mit dem gewünschten Polymerisierungsgrade n unter mit einem Cholesteryl-derivat der allgemeinen Struktur



umgesetzt werden, wobei es von Vorteil ist, Reaktionsbedingungen zu schaffen, welche die Abspaltung der Substanz HX begünstigen, etwa nach dem folgenden Reaktionsschema:



Es ist aber auch vorteilhaft, insbesondere wenn der oder die Verdicker gewählt werden soll aus der Gruppe der assoziativen Verdicker, hydrophob substituierte Polysaccharidderivate zu wählen, beispielsweise der hydrophob substituierten Celluloseether, der hydrophob substituierten Stärken, Alginat, Glucane, Chitine und dergleichen mehr.

Insbesondere vorteilhaft sind die in der US-Patentschrift 5,426,182 beschriebenen hydrophob substituierten Saccharidderivate.

Beispielsweise vorteilhaft kann Cetylhydroxyethylcellulose verwendet werden.

Die Praxis der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion besteht demgemäß vorteilhaft darin, nach Auswahl geeigneter Rohstoffe, d. h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere erfindungsgemäß verwendete ethylenoxidfreie und propylenoxidfreie O/W-Emulgatoren in ein definiertes Mischungsverhältnis zueinander zu setzen und gegebenenfalls weitere Substanzen, besagtes Gemisch zu erhitzen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abzukühlen.

Zur Herstellung der Mikroemulsionsgele werden eine oder mehrere der erfindungsgemäß verwendeten Verdicker zu jedem Zeitpunkte der o. a. Herstellung beigelegt.

Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mikroemulsionsgele,

(a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen

- eine diskontinuierliche Ölphase und eine kontinuierliche Wasserphase
- enthaltend mindestens einen ethylenoxidfreien und propylenoxidfreien O/W-Emulgator

wobei dieser ausgewählt wird aus der Gruppe der Acyl-Lactylate, Glutamate, Sarcosinate, Isethionate, Sulfosuccinate, Alaninate, Amphoacetate, Polyglycerinester, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Sorbitanester, Methylglucoseester, Ester von Hydroxysäuren und der Polyglycerinmethylglucoseester.

(b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.

Die Menge der erfindungsgemäßen Verdicker sollte vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% liegen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mikroemulsionsgels.

In Fig. 1 wird das erfindungsgemäße Prinzip verdeutlicht: Die als schraffierte Kreise dargestellten Mikroemulsionströpfchen einer O/W-Mikroemulsion werden durch die als Linien dargestellten Vernetzermoleküle miteinander verbunden, welche an beiden Enden durch Rechtecke symbolisierte hydrophobe Reste tragen. Ersichtlich ist, daß ein Emulsionsströpfchen grundsätzlich auch mehrere hydrophobe Reste beherbergen kann, wodurch eine stärkere Vernetzung und Dreidimensionalität des Netzwerks gewährleistet ist.

Eine zweite erfindungsgemäße Möglichkeit der Bildung von Mikroemulsionsgelen besteht darin, die Öltröpfchen durch den Einsatz hydrophob modifizierter, synthetischer oder natürlicher wasserlöslicher/dispersierbarer Polymere zu immobilisieren. Solche Polymere werden auch als assoziative Verdicker bezeichnet.

In Fig. 2 wird dieses Prinzip verdeutlicht. Das durch einen in Fig. 2 nicht bezeichneten Wasseranteil gequollene Gelgerüst wird im wesentlichen durch die als verzweigte Linien dargestellten Vernetzermoleküle aufgebaut, welche an den Enden der Verzweigungen durch Rechtecke symbolisierte hydrophobe Reste tragen. Die hydrophoben Reste lagern sich durch hydrophobe Wechselwirkung aneinander, wodurch Vernetzung bewirkt wird. An den Vernetzungsstellen können Mikroemulsionströpfchen durch hydrophobe Wechselwirkung ebenfalls anlagern. Es ist dabei für wohl grundsätzlich unerheblich, ob die hydrophoben Reste "eintauchen" oder ob die hydrophoben Reste lediglich oberflächlich mit den Mikroemulsionströpfchen in Kontakt treten und mehr oder weniger stark an dieser haften.

Insbesondere ist vorteilhaft, wenn der/die ethylenoxidfreie/n und propylenoxidfreie/n O/W-Emulgator/en gewählt wird oder werden aus der Gruppe der

- Acyllactylate der Formel $R-C(O)O-CH(CH_3)-C(O)O-CH(CH_3)CO_2^- M^+$, wobei R eine gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Fettsäure mit 6 bis 26 C-Atomen darstellt.
- der Acylglutamate der Formel $R-C(O)NHCH(COO^-, M^+)CH_2CH_2COO^- M^+$, wobei R eine gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Fettsäure mit 6 bis 26 C-Atomen darstellt.
- der Acylsarcosinate der Formel $R-C(O)-N(CH_3)CH_2COO^- M^+$, wobei R eine gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Fettsäure mit 6 bis 26 C-Atomen darstellt.
- der Isethionate der Formel $RC(O)-O-CH_2CH_2-SO_3^- M^+$, wobei R eine gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Fettsäure mit 6 bis 26 C-Atomen darstellt.
- der Sulfosuccinate der Formel $M^+, O-C(O)-CH_2-CH(SO_3^- M^+)-C(O)-O-R$, wobei R eine gesättigte und/oder ungesättigte, verzweigte und/oder unverzweigte Fettsäure mit 6 bis 26 C-Atomen darstellt.
- der Alaninate der Formel $CH_3CH_2N(CH_3)(C_{12}H_{25})C(O)O^- M^+$
- der Amphoacetate der Formel $R-C(O)-NH-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2OH)-CH_2COO^-; M^+$
- der Polyglycerinester, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Sorbitanester, Methylglucoseester, Ester von Hydroxysäuren und der Polyglycerinmethylglucoseester.

Es ist von besonderem Vorteil, als Acyl Lactylat das Natrium Lauroyl Lactylat und das Natrium Caproyl Lactylat zu verwenden.

Ferner hat sich als Glutamat das Natrium Lauroylglutamat bewährt. Vorteilhaft läßt sich auch Natrium Lauroylsarcosinat verwenden. Es ist von besonderem Vorteil als Isethionat das Natrium Lauroylisethionat zu verwenden.

Ferner erwies sich das Dinatriumlauryl Sulfosuccinat als geeignet.

Als Alaninat erwies sich das N-Methyl-N-lauroyl-Alaninat als geeignet.

Als Amphoacetat war Natriumlauroamphoacetate gut geeignet.

Vorteilhaft war auch als Polyglycerinester das Polyglycerinester-3-laurat geeignet.

Als Alkylpolyglycosid war Laurylglycosid geeignet. Es ist ebenfalls günstig, als Sorbitanester das Sorbitanstearat zu verwenden. Als Ester von Hydroxysäuren haben sich C12-13 Alkyl Apfelsäureester und C12-13 Weinsäureester bewährt.

Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden: Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Methylglucoseester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Sorbitanmonoisostearat, Cetylalkohol, Arachidylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Es ist erfindungsgemäß möglich, den Gesamtgehalt an Emulgatoren kleiner als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen und Mikroemulsionsgele, zu halten. Es wird bevorzugt, den Gesamtgehalt an Emulgatoren kleiner als 10 Gew.-%, insbesondere kleiner als 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht zu halten.

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C Atomen. Solche Esterole können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18

C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen. In solchen Fällen können die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen auch gegebenenfalls als Mikrodispersionen fester Wachspartikel anfallen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoleicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäuretriglycerid, Dicaprylylether.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Erfindungsgemäß können vorteilhafte O/W-Mikroemulsionen und -gele erhalten werden, wobei der Anteil des O/W-Emulgators unter 20 Gew.-%, insbesondere unter 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung liegt, weniger als 5 Gew.-% eines zusätzlichen W/O-Emulgators vorliegen, wobei der oder die erfindungsgemäß verwendeten Verdicker zu jedem Zeitpunkte der Herstellung beigelegt werden können.

Es ist dabei im Einzelfalle möglich, daß die vorgenannten Konzentrationsgrenzen leicht über- oder unterschritten werden und dennoch die betreffenden Emulsionstypen erhalten werden. Dies kommt angesichts der breit streuenden Vielfalt an geeigneten Emulgatoren und Ölbestandteilen für den Fachmann nicht unerwartet, so daß er weiß, daß bei solchen Über- oder Unterschreitungen der Boden der vorliegenden Erfindung nicht verlassen wird.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele enthalten vorteilhaft Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium-, Alkylammonium-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Spezielle medizinische Anwendungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können andererseits, wenigstens grundsätzlich, die Verwendung von Elektrolyten bedingen, welche nicht ohne ärztliche Aufsicht verwendet werden sollten.

Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

Die Konzentration des oder der Elektrolyte sollte etwa 0,1-10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,3-8,0 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele tragen ferner in vorzüglicher Weise zur Hautglättung bei, insbesondere, wenn sie mit einer oder mehreren Substanzen versehen sind, die die Hautglättung fördern.

Stellen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele Grundlagen für kosmetische Desodorantien/Antitranspirantien dar, so können alle gängigen Wirkstoffe vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Substituierte, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 09 372, DE-43 24 219 beschriebenen wirksamen Agenzien.

Die üblichen Antitranspiranswirkstoffe können ebenfalls vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele verwendet werden, insbesondere Adstringentien, beispielsweise basische Aluminiumchloride.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Desodorantien können in Form von Aerosolen, also aus Aerosolbehältern, Quetschflaschen oder durch eine Pumpvorrichtung versprühbaren Präparaten vorliegen oder in Form von mittels Roll-on-Vorrichtungen auftragbaren flüssigen Zusammensetzungen, jedoch auch in Form von aus normalen Flaschen und Behältern auftragbaren Mikroemulsionsgelen.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische Desodorantien sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die vorliegende Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Es hat sich darüberhinaus in überraschender Weise herausgestellt, daß bei der Verwendung von in der Ölphase löslichen Treibmitteln, also beispielsweise üblichen Propan-Butan-Gemischen, die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionsgele nicht einfach als Aerosoltröpfchen versprüht werden, sondern sich zu feinblasigen, reichhaltigen Schäumen ent-

wickeln, sobald solche mit solchen Treibmitteln beladenen Systeme Druckentspannung erfahren.

Solche nachschäumenden Zubereitungen werden daher ebenfalls als vorteilhafte Verkörperungen der vorliegenden Erfindung mit eigenständiger erfinderischer Tätigkeit angesehen.

Bei der Verwendung von in der Ölphase unlöslichen Treibmitteln werden die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionsgele als Aerosoltröpfchen versprüht.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UVA-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UVB-Filtersubstanz und/oder mindestens ein anorganisches Pigment.

Es ist aber auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher,
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

Als wasserlösliche Substanzen sind vorteilhaft:

- 2-Phenylbenzimidazo-5-sulfonsäure und deren Salze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze,
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die erfindungsgemäß Verwendung finden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Kombination eines erfindungsgemäßen UVA-Filters mit einem UVB-Filter bzw. eine erfindungsgemäße kosmetische oder dermatologische Zubereitung, welche auch einen UVB-Filter enthält.

Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Zubereitungen UVA-Filter einzusetzen, die üblicherweise in kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen enthalten sind. Bei solchen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die gleichen Mengen an UVA-Filtersubstanzen verwendet werden, welche für UVB-Filtersubstanzen genannt wurden.

Erfindungsgemäße kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Eine erstaunliche Eigenschaft der vorliegenden Erfindung ist, daß erfindungsgemäße Zubereitungen sehr gute Vehikel für kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe in die Haut sind, wobei vorteilhafte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrund steht wie die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn die Zubereitungen einem anderen Zwecke dienen sollen, z. B. als Desodorantien oder Sonnenschutzmittel.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-,

- Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, gamma-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptahioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. μmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, α -Hydroxypalmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäure (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. gamma-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitate, Mg-Ascorbylphosphate, Ascorbylacetate), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretensäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO , ZnSO_4), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

- Sodern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sodern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

- Es ist dem Fachmanne natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insektenrepellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Erfindungsgemäß können Wirkstoffe auch sehr vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Wirkstoffe, insbesondere aus folgender Gruppe:

- Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulen, Hydrocortison und dessen Derivaten, z. B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B_1 , das Vitamin B_{12} , das Vitamin D_1 , aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die γ -Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaensäure, Docosahexaensäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z. B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramidähnliche Verbindungen und so weiter.

- Obgleich selbstverständlich auch die Verwendung hydrophiler Wirkstoffe erfindungsgemäß begünstigt ist, ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele, daß die hohe Anzahl feinstzerteilter Tröpfchen gerade öllösliche bzw. lipophile Wirkstoffe mit besonders großer Wirksamkeit biologisch verfügbar macht.

Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl, Eucerit[®] und Neocerit[®].

- Es ist auch möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zubereitungen waschaktive Tenside zuzufügen. Erfindungsgemäße wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate können kationische, anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweise herkömmliche Seifen, z. B. Fettsäuresalze des Natriums, Alkylsulfate, Alkylthioether-sulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Sulfoacetate, Sulfobetaine, Sarcosinate, Amidosulfobetaine, Sulfosuccinate, Sulfobornsteinsäurehalbester, Alkylethercarboxylate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensate, Alkylbetaine und Amidobetaine, Fettsäurealkanamide, Polyglycolether-Derivate.

- Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, mindestens einen erfindungsgemäßen Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 1 und 50 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

- Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls Elektrolyte und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 1 und 50 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Vorteilhaft sind beispielsweise Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

- Die erfindungsgemäßen für die Reinigung des Haares oder der Haut vorgesehenen Zusammensetzungen enthalten außer den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfum, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen haben, trotz ihres Ölgehaltes, in erstaunlicher Weise sehr gute Schaumentwicklung, hohe Reinigungskraft und wirken in hohem Maße regenerierend in bezug auf den allgemeinen Hautzustand. Insbesondere wirken die erfindungsgemäßen Zubereitungen hautglättend, vermindern das Trockenheitsgefühl der Haut und machen die Haut geschmeidig.

Sollen die erfindungsgemäßen Mikroemulsionsgele zur Haarpflege eingesetzt werden, können sie die üblichen Be-

standteile enthalten, üblicherweise zum Beispiel filmbildende Polymere. Von solchen Polymeren mit wenigstens teilweise quaternisierten Stickstoffgruppen (im folgenden "Filmbildner" genannt), eignen sich bevorzugt solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der Substanzen, welche nach der INCI-Nomenklatur (International Nomenclature Cosmetic Ingredient) den Namen "Polyquaternium" tragen, beispielsweise:

Polyquaternium-2: Chemical Abstracts-Nr. 63451-27-4, z. B. Mirapol[®] A-15

5

Polyquaternium-5: Copolymeres aus dem Acrylamid und dem β -Methacryloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, CAS-Nr. 26006-22-4

Polyquaternium-6: Homopolymer des N,N-Dimethyl-N-2-propenyl-2-propen-1-aminiumchlorids, CAS-Nr. 26062-79-3, z. B. Merquat[®] 100

Polyquaternium-7: N,N-Dimethyl-N-2-propenyl-2-propen-1-aminiumchlorid, Polymeres mit 2-Propenamid, CAS-Nr. 26590-05-6, z. B. Merquat[®] S

10

Polyquaternium-10: Quaternäres Ammoniumsalz der Hydroxyethylcellulose, CAS-Nr. 53568-66-4, 55353-19-0, 54351-50-7, 68610-92-4, 81859-24-7, z. B. Celquat[®] SC-230M,

Polyquaternium-11: Vinylpyrrolidon/dimethylaminoethyl-Methacrylat-Copolymer/Diethylsulfat-Reaktionsprodukt, CAS-Nr. 53633-54-8, z. B. Gafquat[®] 755N

15

Polyquaternium-16: Vinylpyrrolidon/vinylimidazoliummethochlorid-Copolymer, CAS-Nr. 29297-55-0, z. B. Luvi-quat[®] HM 552

Polyquaternium-17: CAS-Nr. 90624-75-2, z. B. Mirapol[®] AD-1

Polyquaternium-19: Quaternisierter wasserlöslicher Polyvinylalkohol

Polyquaternium-20: in Wasser dispergierbarer quaternisierter Polyvinyl-octadecylether

20

Polyquaternium-21: Polysiloxan-polydimethyl-dimethylammoniumacetat-Copolymeres, z. B. Abil[®] B 9905

Polyquaternium-22: Dimethyldiallylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymer, CAS-Nr. 53694-7-0, z. B. Merquat[®] 280

Polyquaternium-24: Polymeres quaternäres Ammoniumsalz der Hydroxyethylcellulose, Reaktionsprodukt mit einem mit Lauryldimethylammonium substituierten Epoxid, CAS-Nr. 107987-23-5, z. B. Quatrisoft[®] LM-200

Polyquaternium-28: Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer, z. B. Gafquat[®] HS-100

25

Polyquaternium-29: z. B. Lexquat[®] CH

Polyquaternium-31: CAS-Nr. 136505-02-7, z. B. Hypan[®] QT 100

Polyquaternium-32: N,N,N-trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-Ethanaminiumchlorid, polymer mit 2-Propenamid, CAS-Nr. 35429-19-7

30

Polyquaternium-37: CAS-Nr. 26161-33-1.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen zur Haarpflege 0,2–50 Gew.-% eines oder mehrerer Filmbildner, bevorzugt 5–30 Gew.-%, insbesondere 10–25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Derartige Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zubereitungen pflegen durch Umwelteinflüsse geschädigtes oder strapaziertes Haar bzw. beugen solchen Umwelteinflüssen vor. Ferner verleihen die erfindungsgemäßen Zubereitungen der Haartracht lockere Fülle und Festigkeit, ohne klebrig zu wirken.

35

Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen. Die Übergänge zwischen reinen Kosmetika und reinen Pharmaka sind dabei fließend. Als pharmazeutische Wirkstoffe sind erfindungsgemäß grundsätzlich alle Wirkstoffklassen geeignet, wobei lipophile Wirkstoffe bevorzugt sind. Beispiele sind: Antihistaminika, Antiphlogistika, Antibiotika, Antimykotika, die Durchblutung fördernde Wirkstoffe, Keratolytika, Hormone, Steroide, Vitamine usw.

40

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Viruzide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, weitere, nicht unter die Definition der erfindungsgemäßen Verdicker fallende Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, Medikamente, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel.

45

Insbesondere vorteilhaft werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet.

50

Als weitere Bestandteile können verwendet werden Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren, Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

55

Alle Mengenangaben, Prozentangaben oder Teile beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht, insbesondere auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen oder der jeweiligen Mischung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

Die nachfolgenden Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht oder sind Gew.-%-Angaben.

60

DE 196 41 672 A 1

Beispiel 1

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
5	Lauryl Glucoside	5 600
	Dicaprylyl Ether	5 000
	Glycerin	5 000
	PEG-800 Chol ₂	2 000
	Water (Aqua)	78 000

10

Beispiel 2

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
15	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
	Lauryl Glucoside	5 600
	Dicaprylyl Ether	5 000
	Glycerin	5 000
20	PEG-150 Distearate	2 000
	Water (Aqua)	78 000

25

Beispiel 3

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
	Lauryl Glucoside	5 600
30	Dicaprylyl Ether	5 000
	Glycerin	5 000
	PEG-300	2 000
	Pentaerythrityltetraisostearat	78 000
	Water (Aqua)	

35

Beispiel 4

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
40	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
	Lauryl Glucoside	5 600
	Dicaprylyl Ether	5 000
	Glycerin	5 000
45	PEG-200 Hydrogenated Glyceryl	2 000
	Palmitate	78 000
	Water (Aqua)	

50

Beispiel 5

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
55	Lauryl Glucoside	5 600
	Dicaprylyl Ether	5 000
	Glycerin	5 000
	Cetylhydroxyethylcellulose	2 000
	Water (Aqua)	78 000

60

Beispiel 6

	Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
65	Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
	Lauryl Glucoside	5 600
	Dicaprylyl Ether	5 000

DE 196 41 672 A 1

Glycerin	5 000
PEG-230 Glyceryl Triisostearate	2 000
Water (Aqua)	78 000

Beispiel 7

Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
Lauryl Glucoside	5 600
Dicaprylyl Ether	5 000
Glycerin	5 000
PEG-450 Sorbitolhexaisostearate	2 000
Water (Aqua)	78 000

Beispiel 8

Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
Lauryl Glucoside	5 600
Dicaprylyl Ether	5 000
Glycerin	5 000
PEG-120 Methylglucosediolate	2 000
Water (Aqua)	78 000

Beispiel 9

Polyglyceryl-3 Diisostearate	1 600
Sodium Lauroyl Lactylate	2 800
Lauryl Glucoside	5 600
Dicaprylyl Ether	5 000
Glycerin	5 000
PEG-120 Methylglucosediolate	2 000
Water (Aqua)	78 000

Beispiel 10

Glyceryl Isostearate	1 833
Polyglyceryl Laurate	5 333
PEG-800 Chol ₂	2 000
Octyl Isostearate	3 333
Cyclomethicone	3 333
Glycerin	5 000
Methylparaben	250
Water (Aqua)	78 917

Beispiel 11

Glyceryl Isostearate	1 833
Polyglyceryl Laurate	5 333
PEG-150 Distearate	2 000
Octyl Isostearate	3 333
Cyclomethicone	3 333
Glycerin	5 000
Methylparaben	250
Water (Aqua)	78 917

Patentansprüche

1. Mikroemulsionsgele,

(a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen

- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase

- enthaltend:

- einen oder mehrere ethylenoxidfreie und propylenoxidfreie O/W-Emulgatoren und/oder

- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren

- einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,

- erhältlich auf die Weise, daß man ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe in ein definiertes Mischungsverhältnis zueinander setzt, so daß die Öl/Wasser-Grenzflächenspannung gegen Null mN/m^{-1} geht und

(b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.

2. Mikroemulsionsgele gemäß Anspruch 1,

(a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen

- eine diskontinuierliche Ölphase und eine kontinuierliche Wasserphase

- enthaltend mindestens einen ethylenoxidfreien und propylenoxidfreien O/W-Emulgator

- wobei dieser ausgewählt wird aus der Gruppe der Acyl-Lactylate, Glutamate, Sarcosinate, Isethionate, Sulfosuccinate, Alaninate, Amphoacetate, Polyglycerinester, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Sorbitanester, Methylglucoseester, der Ester von Hydroxysäuren und der Polyglycerinmethylglucoseester,

(b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.

 Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

